

Investigation Electro-photocatalytic Removal of Acetaminophen from Drinking Water

Kashi G^{1*}, Potkee M²

1. Department of Environmental Health Engineering, Islamic Azad University, Tehran Medical Sciences Branch, Tehran, Iran

2. Department of Natural Sources Engineering, Environmental Pollution, Islamic Azad University, Damavand Pardise Science and Research Branch, Damavand, Iran

Abstract

Background and Objectives: Acetaminophen is one of widely used analgesics/antipyretics worldwide for human and animals. Electro-photocatalytic removal of acetaminophen from drinking water using zinc oxide nanoparticles immobilized on zinc electrode was investigated in this study.

Materials and Methods: This study is an applied-experimental study. The contaminated water in a batch electrochemical reactor (with zinc-copper electrodes), ultra violet-electrochemical reactor (with zinc-copper electrodes), electro-photocatalytic reactor (with zinc oxide nanoparticles immobilized on zinc-copper electrodes) is prepared by adding 50, 100, 200 mg/L acetaminophen to drinking water. The studied variables are pH (4-8), the concentration of acetaminophen in suspensions (50, 100, 200 mg/L), the UV-A lamps (120-360 mW/cm²), radiation times (30, 60, 90 min), layering of ZnO nanoparticles (1, 2, 3), and current electrical densities (3, 6, 9 mA/cm²). Ethical considerations in this study were adhered based on the Helsinki guidelines.

Results: The findings shows that the time required for the removal of the 100% acetaminophen concentration (200 mg/L) is about < 90 min using 2 layers of ZnO nanoparticle, at pH 4, current electrical density of 9 mA/cm² and intensity of 360 mW/cm². The time required for the removal of the 100% acetaminophen concentration (50 mg/L) is about < 60 min using 2 layers of ZnO nanoparticle, at pH 4, current electrical density of 3 mA/cm² and intensity of 360 mW/cm².

Conclusions: This result suggests that this electro-photocatalytic system is a suitable method for removal of acetaminophen.

Keywords: Acetaminophen, Electro-photocatalytic, Ultra Violet Lamp, Drinking Water, Zinc Oxide Nanoparticles

How to cite this article:

Kashi G, Potkee M. Investigation Electro-photocatalytic Removal of Acetaminophen from Drinking Water. J Saf Promot Inj Prev. 2016; 4(3): 175-84.

حذف الکتروفوتوکاتالیتیکی استامینوفن از آب آشامیدنی

گیتی کاشی^{۱*}، مرجان پتکی^۲

۱. گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم پزشکی تهران، تهران، ایران
 ۲. گروه مهندسی منابع طبیعی و آلودگی محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی واحد پردیس علوم و تحقیقات دماوند، دماوند، ایران

چکیده

سابقه و هدف: استامینوفن یکی از داروهای ضد درد و ضدالتهاب است که به طور گسترده برای انسان و حیوان استفاده می شود. در این تحقیق حذف عامل استامینوفن از آب آشامیدنی با روش الکتروفوتوکاتالیتیکی نانو ذرات اکسید روی تثبیت شده بر الکتروود روی بررسی گردید.

روش بررسی: این تحقیق از نوع آزمایشگاهی-کاربردی بود. نمونه های آب آشامیدنی حاوی استامینوفن در راکتور ناپیوسته الکتروشیمیایی (الکترودهای روی-مس)، تابش اشعه فرابنفش، الکتروشیمیایی (الکترودهای روی-مس) و پرتو فرابنفش، الکتروفوتوکاتالیتیکی (الکترودهای نانو ذرات اکسید روی تثبیت شده روی الکتروود روی-مس) و پرتو فرابنفش آزمایش گردیدند. اثر متغیرهای مختلف نظیر غلظت استامینوفن (۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی گرم در لیتر)، شدت تابش لامپ فرابنفش (۱۲۰، ۲۴۰ و ۳۶۰ میلی وات بر سانتی متر مربع)، pH (۴، ۶ و ۸)، تعداد لایه های تثبیت شده (۱، ۲ و ۳ لایه)، چگالی جریان الکتریکی (۳، ۶ و ۹ میلی آمپر بر سانتی متر مربع) و مدت تابش لامپ فرابنفش (۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه) در حذف الکتروفوتوکاتالیتیکی استامینوفن بررسی گردیدند. ملاحظات اخلاقی در این مطالعه بر اساس دستورالعمل هلسینکی رعایت شد.

یافته ها: حذف کامل ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر استامینوفن با استفاده از دولایه نانو ذرات اکسید روی تثبیت شده روی الکتروود روی، چگالی جریان الکتریکی ۹ میلی آمپر بر سانتی متر مربع و شدت لامپ فرابنفش 360 mW/cm^2 UV-A در pH معادل ۴ به زمان کمتر از ۹۰ دقیقه نیاز دارد. حذف کامل ۵۰ میلی گرم بر لیتر استامینوفن با استفاده از دولایه نانو ذرات اکسید روی تثبیت شده روی الکتروود روی، چگالی جریان الکتریکی ۳ میلی آمپر بر سانتی متر مربع و شدت لامپ فرابنفش 360 mW/cm^2 UV-A در pH معادل ۴ به زمان کمتر از ۶۰ دقیقه نیاز دارد.

نتیجه گیری: یافته ها نشان دادند که سیستم الکتروفوتوکاتالیتیکی الکترودهای نانو ذرات اکسید روی تثبیت شده روی الکتروود روی - مس و پرتو فرابنفش، روش مناسب در حذف استامینوفن از آب آشامیدنی می باشد.

کلمات کلیدی: آب آشامیدنی، استامینوفن، الکتروفوتوکاتالیتیکی، نانو ذرات اکسید روی، لامپ فرابنفش.

مقدمه

استامینوفن یکی از داروهای کاهش دهنده تب، ضد درد و ضدالتهاب است که به طور گسترده برای درمان مورداستفاده قرار می گیرد (۱). استامینوفن دارای ساختار بنام شیمیایی ان-استیل-پی-آمینوفنل و وزن مولکولی ۱۵۱/۱۷ گرم بر مول می باشد. فرآورده های تجزیه آن سمی ترند. کم خونی، آلرژی، درماتیت و هیپاتیت از جمله اثرات جانبی مصرف آن محسوب می شوند. برای برون رفت از ایجاد تنش آبی در سال های آینده باید بر روی مصرف بهینه آب، کیفیت آب و حذف آلاینده ها از آب بر اساس دسترسی پایدار به منابع آبی تأکید نمود.

منبع آب زیرزمینی تقریباً بیش از ۵۲٪ شبکه آبرسانی عمومی را در کشور ایران تأمین می کند. اسنیتوباکتر به برخی از آنتی بیوتیک ها که یکی از ۱۰ قلم اول دارویی مصرفی را به خود در کشور ایران اختصاص می دهند مقاوم می باشد (۲)؛ بنابراین، ممکن است فرآورده های دارویی در چاه های آب آشامیدنی در کشور ایران یافت شوند. کیفیت ضعیف آب آشامیدنی و مصرف آب آلوده به ترکیبات دارویی، آلی و معدنی شیمیایی سلامت افراد را تهدید می کند (۳). افزایش غلظت استامینوفن منبع آب زیرزمینی را می توان به دفع زائدات خانگی و بیمارستانی، مصرف کود حیوانی و رواناب مراکز دامداری نسبت داد (۴). مقدار تولید استامینوفن در سال ۲۰۰۰ در کشور انگلستان نزدیک به ۴۰۰ تن و در کشور چین ۱۵۳۴۸

* آدرس نویسنده مسئول مکاتبات g.kashi@yahoo.com

با الکترودهای گرافیتی تحقیق نمودند (۱۶). تحقیق حاضر با توجه به بحران آلودگی آب پذیرنده و به منظور حفظ منابع آب با توجه به آلودگی وسیع منابع آبی ناشی از تخلیه کنترل نشده پساب‌های داروسازی، تحقق استانداردهای تصفیه و نهایتاً راه‌اندازی روش جدید در کشور صورت پذیرفت. هدف در این تحقیق بررسی حذف استامینوفن از آب آشامیدنی شهری به روش الکتروفوتوکاتالیتیکی می‌باشد. همچنین اثرات pH، زمان تابش، شدت تابش، غلظت استامینوفن، غلظت نانو ذرات اکسید روی و چگالی جریان الکتریکی موردبررسی قرار گرفتند.

مواد و روش‌ها

مطالعه از نوع آزمایشگاهی-کاربردی بود. نمونه های آب آشامیدنی حاوی استامینوفن، با رعایت ملاحظات اخلاقی بر اساس دستورالعمل هلسینکی، در رآکتور ناپیوسته الکتروشیمیایی (الکترودهای روی-مس)، تابش اشعه فرابنفش، الکتروشیمیایی (الکترودهای روی-مس) و پرتو فرابنفش، الکتروفوتوکاتالیتیکی (الکترودهای نانو ذرات اکسید روی تثبیت شده روی الکترودهای روی-مس) و پرتو فرابنفش آزمایش گردیدند. اثر متغیرهای مختلف نظیر غلظت استامینوفن (۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی گرم در لیتر)، شدت تابش لامپ فرابنفش (۲۴۰، ۳۶۰ میلی وات بر سانتی متر مربع)، pH (۴، ۶ و ۸)، تعداد لایه‌های تثبیت شده (۱، ۲ و ۳ لایه)، چگالی جریان الکتریکی (۳، ۶ و ۹ میلی آمپر بر سانتی متر مربع) و مدت تابش لامپ فرابنفش (۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه) در حذف الکتروفوتوکاتالیتیکی استامینوفن بررسی گردیدند.

تهیه نمونه آب دارای استامینوفن

محلول سنتتیک استامینوفن (مرک، آلمان) ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر از طریق انحلال ۱ گرم استامینوفن در ۱۰۰۰ میلی لیتر آب مقطر دو بار تقطیر تهیه شد. با انجام رقیق سازی (با نسبت ۱ به ۶/۶ و ۵) غلظت استامینوفن ۵۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی گرم در لیتر آب حاصل شد. نمونه آب از شبکه توزیع آب آشامیدنی تهران تهیه شد (جدول ۱).

تهیه سوسپانسیون نانو ذرات اکسید روی ۵٪

۵ گرم نانو ذرات اکسید روی (آمور، آلمان) در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر دوباره تقطیر شده ریخته، سوسپانسیون مزبور توسط همزن مغناطیسی مدل MATR. N.B ساخت کشور ایتالیا به مدت ۳۰ دقیقه با سرعت ۷۵ دور در دقیقه مخلوط و سپس به مدت ۲۲ دقیقه سونیفیکاسیون گردید که سوسپانسیون همگن برای سطح ۸۵ سانتی متر مربع کافی است.

آماده سازی الکترودها

محلول دترجنت و هیدروکسید سدیم ۰/۱ M (مرک، آلمان) برای تمیز کردن الکترودها به عنوان بستری برای تثبیت کردن نانو ذرات

تن گزارش شده است. متوسط مصرف سالیانه آسپرین و استامینوفن در کشورهای آلمان و انگلستان بیش از ۱۰۰۰ تن اعلام شد (۵). وجود مقدار بسیار کم آنتی بیوتیک‌ها از قبیل استامینوفن در آب برای سلامتی انسان و محیط زیست بسیار مضر تلقی می‌شود، بنابراین تصفیه آب آلوده به انواع مختلف داروها به عنوان روش استراتژیک برای جلوگیری از مصرف بیش از حد آب و جلوگیری از به مخاطره انداختن زندگی انسان و محیط زیست از اولویت زیادی در چند دهه اخیر برخوردار می‌باشد (۶). مقدار مجاز این دارو در پساب کارخانه‌ها طبق سازمان جهانی تصفیه کارخانه‌ها برابر ۶۵ میکروگرم بر لیتر گزارش شده است. استاندارد قابل قبول سازمان حفاظت محیط زیست برای حضور مواد دارویی و آنتی بیوتیکی در پساب ۱ میلی گرم بر لیتر اعلام گردیده (۷). تصفیه متداول آب از توانایی حذف استامینوفن برخوردار نیست (۸). روش‌های زیادی برای حذف باقی مانده داروها از جمله استامینوفن بیش از حد مجاز تخلیه استفاده شده‌اند که از جمله می‌توان به روش جذب به کمک کربن فعال، ازن زنی و فرآیندهای غشایی اشاره نمود. فن آوری پیشرفته، هزینه زیاد و تولید آنیون برومات سلطان‌زا در طی کاربرد ازن از جمله معایب ازن زنی به عنوان فرآیند اکسیداسیون شیمیایی محسوب می‌شود (۹). فرایند الکتروفوتوکاتالیتیکی^۱ تلفیقی از میدان الکتریکی و فتوکاتالیست نایک‌نواخت است (۱۰). این فرایند جز فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته محسوب می‌شود (۱۱). فرایند الکتروفوتوکاتالیتیکی فاقد مشکلات ذکر شده است. عدم نیاز به اختلاط و تابش یکنواخت تر پرتو فرابنفش به کاتالیست از جمله مزایای نانو ذرات تثبیت شده روی سطح الکترودهای فلزی محسوب می‌شود (۱۲). عوامل مؤثر روی عملکرد بهینه فتوکاتالیست لایه نازک روی سطح الکترودهای فلز شامل خصوصیات کاتالیست، ضخامت لایه کاتالیست، منبع نور، طول موج نور، شدت لامپ و کیفیت پساب می‌باشد (۱۳). بسیاری از محققان در مورد عملکرد الکترولیز و الکتروفوتوکاتالیتیکی در حذف آلاینده‌ها از آب آشامیدنی تحقیق نموده‌اند. برای مثال زهو و همکاران بر روی تجزیه فوتوالکتروشیمیایی داروهای ضد تورم با استفاده از الکترودهای تلفیقی نقره دوپه شده با برون و تحت تابش نور مرئی تحقیق نموده و متوجه شدند که داروی ایبوپروفن به وسیله فرآیند فوتوکاتالیست و الکترواکسیداسیون در پتانسیل ۲ ولت تجزیه می‌شود و میزان تجزیه فرآیند تلفیقی فوتوکاتالیست و تابش نور مرئی بیش تر می‌باشد (۱۴). مکفی و همکاران بر روی تجزیه فوتوالکتروکاتالیتیکی آلاینده‌های آلی از قبیل پنتاکلوروفنل و دی کلروفلن و میکروبی از قبیل اشرشیا کلی با استفاده از الکترودهای تری اکسید تنگستن و تحت تابش نور مرئی تحقیق نمودند (۱۵). مسعودی نژاد و همکاران بر روی میرایی باکتری استافیلوکوکوس اورئوس با استفاده از الکترولیز نمک طعام

۱. Electro-ph otocatalytic (EPC)

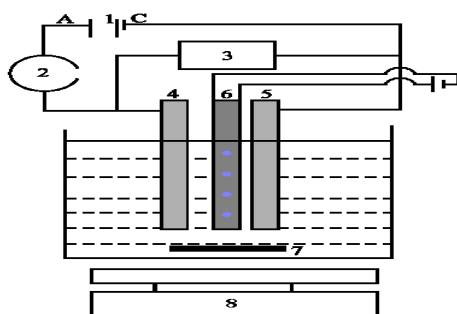
پس از صاف کردن توسط صافی غشایی Watman ساخت کشور انگلستان با اندازه ۰/۴۵ میکرون به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتر مدل DR/2010 HACH ساخت کشور آمریکا در طول موج ۴۰۰ نانومتر با روش کالریمتری طبق دستورالعمل‌های موجود در کتاب روش‌های استاندارد جهت انجام آزمایش‌های آب و فاضلاب انجام گرفت (۱۹). اندازه‌گیری pH و حرارت توسط دستگاه pH متر مدل HACH ساخت کشور آمریکا انجام گرفت. برای تنظیم pH از دستگاه pH متر و محلول اسیدسولفوریک (مرک، آلمان) و سود ۱ نرمال استفاده شد. راندمان حذف استامینوفن در این تحقیق تحلیلی-کاربردی در مقیاس آزمایشگاهی به وسیله رابطه (۱) محاسبه شد (۲۰):

$$Removal (\%) = \left(1 - \frac{C_t}{C_{t0}}\right) \times 100 \quad \text{رابطه ۱}$$

که: C_t و C_{t0} به ترتیب غلظت استامینوفن پس از الکترولیز در زمان t و غلظت استامینوفن اولیه در زمان ۰ است. طراحی آزمایشات حذف با مدل تاگوچی انجام گرفت.

جدول (۱) مقادیر متوسط غلظت ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی آب شهری

مقدار	واحد	متغیر
۸/۰۵	میلی گرم بر لیتر	اکسیژن محلول
۲۷۹	میلی ولت	پتانسیل اکسیداسیون و احیاء (ORP)
۷/۱۹	-	pH
۲۰	درجه سانتی گراد	حرارت
۹۳/۸	میلی گرم بر لیتر	سولفات
۹/۵	میلی گرم بر لیتر	نیترات



شکل (۱) رآکتور ناپیوسته الکتروفوتوکاتالیتیکی

۱: منبع تغذیه ۲: آمپرسنج ۳: ولت‌سنج ۴: الکتروود مس قطب منفی کاند ۵: الکتروود روی / نانو ذرات اکسید روی قطب مثبت آند ۶: لامپ UV-A ۷: میله مغناطیسی ۸: همزن مغناطیسی

اکسید روی، استفاده شد. الکتروودها پس از شستشو با آب مقطر توزین، خشک و در رآکتور قرار می‌گرفتند (۱۷).

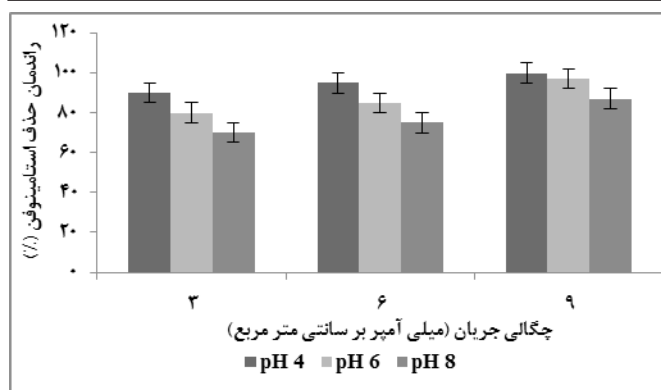
تثبیت نانو ذرات اکسید روی بر روی الکتروود روی به روش حرارتی
الکتروود روی بعد از تمیز کردن با محلول سود ۰/۱ M به مدت سه دقیقه، شستشو با آب مقطر دو بار تقطیرشده و خشک کردن در اون 30°C توزین گردید. الکتروود به وسیله سوسپانسیون تهیه شده لایه گذاری (۲/۳) میلی‌لیتر برای الکتروود دارای مساحت ۴۰ سانتی‌متر مربع، سپس مدت ۳۰ دقیقه در دمای 35°C در داخل اون خشک گردید. الکتروود برای تثبیت حرارتی مدت ۶۰ دقیقه در حرارت 105°C و 320°C درجه سانتی گراد (میزان افزایش تدریجی دما $5^\circ\text{C}/\text{min}$) در کوره الکتریکی قرار گرفت. برای لایه گذاری‌های دو و سه لایه عملیات مزبور دو و سه بار تکرار گردیدند (شکل ۳-۳). نگهداری الکتروودهای تثبیت شده در فویل آلومینیومی و دور از آفتاب انجام گرفت (۱۸).

آماده سازی رآکتور ناپیوسته

رآکتور ناپیوسته آرایش یک قطبی استفاده شد. ظرف 250 cm^3 الکتروود روی و مس با مساحت ۴۰ سانتی‌متر مربع (مساحت مؤثر ۳۲ سانتی‌متر مربع) و فاصله الکتروود با لامپ فرابنفش A از نوع LED مدل اسرام ساخت کشور هلند ۲ سانتی‌متر می‌باشد. منبع برق جریان مستقیم مدل ایران جهش ساخت کشور ایران دارای توان الکتریکی حداکثر ۶۰ وات، لامپ فرابنفش A از نوع LED دارای شدت تابش ۱۲۰ میلی وات بر سانتی‌متر مربع و همزن مغناطیسی با شدت ۱۰۰ rpm مدل Aika ساخت کشور آلمان برای یکنواخت نمودن نمونه آب استفاده شد (شکل ۱). کلیه آزمایش‌ها در دمای آزمایشگاه (20°C) انجام شد. حجم آب ۲۰۰ سانتی‌متر مکعب در نظر گرفته شد.

روش‌های آنالیتیکی

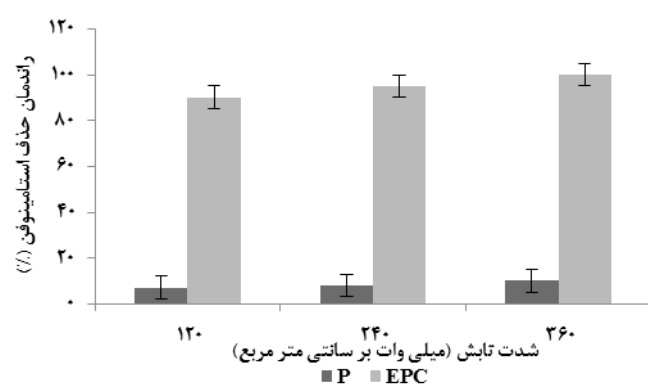
آزمایشات ۳ بار تکرار و مقدار متوسط آن‌ها گزارش گردید. برای ارزیابی کردن تأثیر جریان مستقیم بر فرآیند حذف و بر اساس روش طراحی آزمایشات، نمونه‌ها در pH (۴، ۶ و ۸)، زمان تابش (۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه)، غلظت استامینوفن (۵۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی گرم در لیتر)، شدت لامپ فرابنفش A از نوع LED (۱۲۰-۳۶۰ میلی وات بر سانتی‌متر مربع)، غلظت نانو ذرات اکسید روی تثبیت شده (۴/۵-۱/۵ میلی گرم در سانتی‌متر مربع) و در چگالی جریان‌های الکتریکی مختلف (۳، ۶ و ۹ میلی آمپر بر سانتی‌متر مربع) تحت EPC قرار گرفتند. به این ترتیب تعداد نمونه‌های مورد بررسی با توجه به روش فاکتوریل 5×4 مورد به دست آمد. آزمایشات به عمل آمده پس از کاربرد چگالی جریان و مدت واکنش شامل pH، حرارت و غلظت استامینوفن می‌شوند. اندازه‌گیری غلظت استامینوفن باقی مانده



نمودار ۲) اثر pH و جگالی جریان الکتریکی بر روی راندمان حذف غلظت ۲۰۰ میلی گرم در لیتر استامینوفن (pH معادل ۴-۸؛ زمان تابش ۹۰ دقیقه؛ شدت لامپ ۳۶۰ میلی وات بر سانتی متر مربع؛ غلظت نانو ذرات اکسید روی ۳ میلی گرم بر سانتی متر مربع)

۳-۳. اثر شدت لامپ

کارایی فرآیند حذف غلظت ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر استامینوفن در فوتوراکتور ناپیوسته در pH معادل ۴ و زمان تابش ۹۰ دقیقه در شدت‌های تابش ۱۲۰، ۲۴۰ و ۳۶۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع به ترتیب ۹، ۱۰ و ۱۲٪ به دست (نمودار ۳).



نمودار ۳) اثر شدت تابش بر روی راندمان حذف غلظت ۲۰۰ میلی گرم در لیتر استامینوفن (pH معادل ۴؛ زمان تابش ۹۰ دقیقه؛ غلظت نانو ذرات اکسید روی ۳ میلی گرم بر سانتی متر مربع؛ جگالی جریان ۹ میلی آمپر بر سانتی متر مربع)

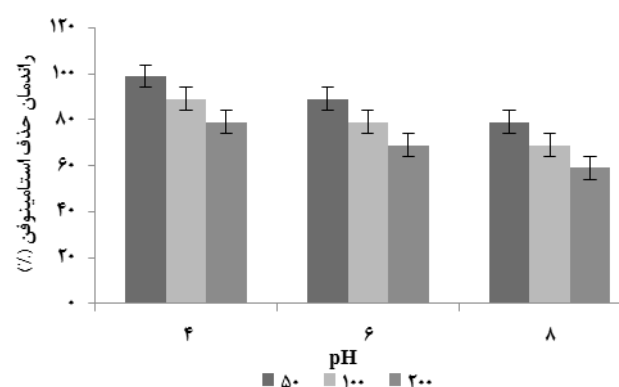
۳-۴. اثر غلظت نانو ذرات اکسید روی و شدت لامپ LEDUV-A

کارایی حذف استامینوفن در حضور نانو ذرات اکسید روی و لامپ LED V-A افزایش می‌یابد (نمودار ۴). غلظت بهینه نانو ذرات اکسید روی و شدت لامپ به ترتیب ۳ میلی گرم در لیتر و ۳۶۰ میلی وات بر سانتی متر مربع به دست آمد. بیشترین کارایی حذف استامینوفن در غلظت نانو ذرات اکسید روی ۳ میلی گرم بر سانتی متر مربع به دست آمد.

یافته‌ها

۳-۱. اثر غلظت

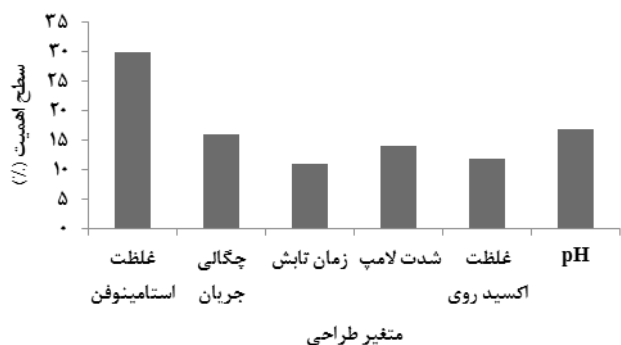
کارایی فرآیند حذف با افزایش غلظت استامینوفن از ۵۰ به ۲۰۰ میلی گرم در لیتر در راکتور ناپیوسته الکتروفوتوکاتالیتیکی کاهش می‌یابد (نمودار ۱). راندمان حذف غلظت ۵۰ میلی گرم در لیتر استامینوفن در جگالی جریان الکتریکی ۶ میلی آمپر بر سانتی متر مربع، غلظت نانو ذرات اکسید روی ۳ میلی گرم بر سانتی متر مربع، شدت تابش ۳۶۰ میلی وات بر سانتی متر مربع و زمان تابش ۳۰ دقیقه در pH ۴، ۶ و ۸ به ترتیب ۹۹، ۸۹ و ۷۹٪ در راکتور الکتروفوتوکاتالیتیکی به دست آمد. راندمان حذف غلظت ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر استامینوفن در جگالی جریان الکتریکی ۳ میلی آمپر بر سانتی متر مربع، غلظت نانو ذرات ۳ میلی گرم بر سانتی متر مربع، شدت تابش ۳۶۰ میلی وات بر سانتی متر مربع و زمان تابش ۳۰ دقیقه در pH ۴، ۶ و ۸ به ترتیب ۷۸، ۶۹ و ۵۹٪ در راکتور الکتروفوتوکاتالیتیکی به دست آمد.



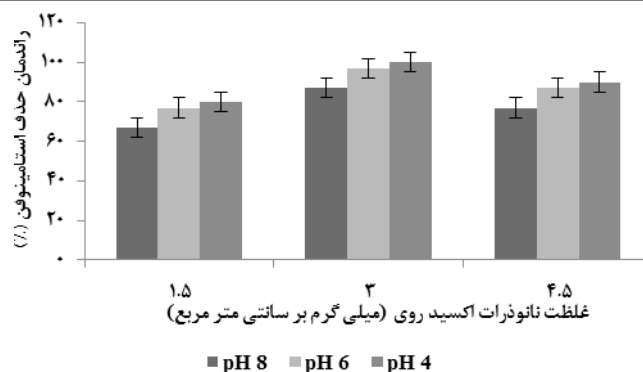
نمودار ۱) اثر غلظت استامینوفن و pH بر روی راندمان حذف استامینوفن (pH معادل ۴، ۶، ۸؛ زمان تابش ۳۰ دقیقه؛ شدت لامپ ۳۶۰ میلی وات بر سانتی متر مربع؛ جگالی جریان الکتریکی ۳ میلی آمپر بر سانتی متر مربع؛ غلظت نانو ذرات اکسید روی ۳ میلی گرم بر سانتی متر مربع)

۳-۲. اثر pH

کارایی حذف استامینوفن در راکتور الکتروفوتوکاتالیتیکی در pH بهینه معادل ۴ در غلظت ۵۰ تا ۲۰۰ میلی گرم در لیتر استامینوفن افزایش می‌یابد (نمودارهای ۱ و ۲). مقدار pH اولیه در بررسی فرآیند الکتروفوتوکاتالیتیکی افزایش یافت. بیشترین راندمان حذف (۱۰۰٪) غلظت ۵۰ میلی گرم در لیتر استامینوفن در pH معادل ۴، زمان تابش کمتر از ۶۰ دقیقه، غلظت نانو ذرات اکسید روی ۳ میلی گرم بر سانتی متر مربع، شدت تابش ۳۶۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع و جگالی جریان الکتریکی ۳ میلی آمپر بر سانتی متر مربع به دست آمد.



نمودار ۶: مدل تاگوچی



نمودار ۴: اثر غلظت اکسید روی و pH بر روی راندمان حذف غلظت ۲۰۰ میلی گرم در لیتر استامینوفن (زمان تابش ۹۰ دقیقه؛ شدت لامپ ۳۶۰ میلی وات بر سانتی متر مربع؛ چگالی جریان ۹ میلی آمپر بر سانتی متر مربع)

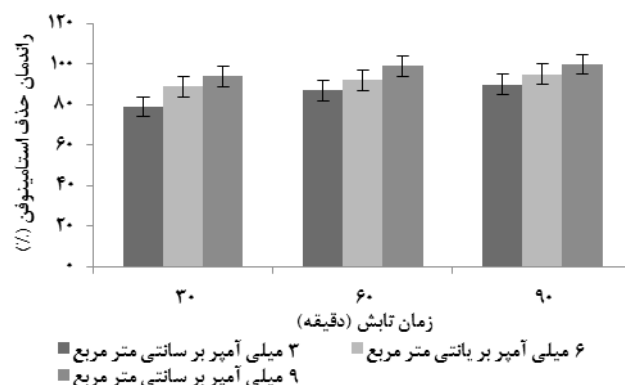
بحث

بر طبق نتایج حاصل از بررسی متغیر غلظت استامینوفن می توان نتیجه گیری نمود که کارایی حذف به دلیل افزایش غلظت استامینوفن در مقابل کاهش غلظت و طول مسیر فوتون های وارد شده به رآکتور کاهش یافته است؛ بنابراین فوتون های کمتری به سطح کاتالیست نانو ذرات اکسید روی برخورد نموده و تولید رادیکال های هیدروکسیل کاهش می یابد. افزایش غلظت استامینوفن به کاهش میزان واکنش ها منجر می شود. این یافته تحقیق تأیید کننده این نتیجه گیری است که افزایش غلظت استامینوفن نقش مهمی در بازداری از تولید رادیکال هیدروکسیل دارد. این یافته تحقیق با تحقیق انجام گرفته توسط علیزاده و همکاران مطابقت دارد (۲۱). آنان نشان دادند افزایش غلظت رنگ راکتیو پرتغالی ۱۶ از ۵۰ به ۲۵۰ میلی گرم در لیتر در مدت الکترولیز ۵ دقیقه و چگالی جریان ۲۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع به کاهش ۱۰٪ راندمان حذف منجر می شود. همچنین ساجیرو و همکاران نشان دادند که فرآیند فوتوکاتالیتیکی از توانایی حذف گستره غلظت ۱۵۰-۳۰ میلی گرم بر لیتر رنگ راکتیو سیاه در غلظت ۰/۱ گرم در لیتر کاتالیست دی اکسید تیتانیوم، pH اسیدی، زمان تابش ۱۲۰ دقیقه و شدت لامپ ۲۶۰ میلی وات بر سانتی متر مربع برخوردار است (۲۲). کاهش غلظت استامینوفن به کاهش زمان تابش مورد نیاز برای واپاشی استامینوفن منجر می شود. منا و همکاران واپاشی غلظت ۴۰ میلی گرم در لیتر رنگ آزو اسید قرمز ۱۸ را با استفاده از فوتوکاتالیست متیلن بلو تثبیت شده بر روی رزین داوکس ۱۱ در زمان ۱۶۰ دقیقه گزارش نمودند (۲۳).

اثر واپاشی روش الکتروفوتوکاتالیتیکی به شدت وابسته به pH است و کاهش pH به افزایش واپاشی استامینوفن منجر می شود. به عبارت دیگر تولید رادیکال هیدروکسیل وابسته به pH است که به معدنی شدن استامینوفن منجر می شود. می توان نتیجه گیری نمود که افزایش قابلیت دسترسی آنیون هیدروکسید در شرایط pH اسیدی به افزایش تولید رادیکال هیدروکسیل به علت کاهش

۳-۵. اثر چگالی جریان الکتریکی

کارایی فرآیند حذف استامینوفن با افزایش چگالی جریان الکتریکی و زمان تابش در ۵۰ تا ۲۰۰ میلی گرم در لیتر افزایش می یابد (نمودار ۵). بهترین چگالی جریان الکتریکی در رآکتور الکتروفوتوکاتالیتیکی برای دستیابی به حداکثر حذف در pH بهینه ۴، ۳، ۶ و ۹ میلی آمپر بر سانتی متر مربع به ترتیب برای غلظت ۵۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی گرم در لیتر استامینوفن است.



نمودار ۵: اثر چگالی جریان و زمان تابش بر روی راندمان حذف غلظت ۲۰۰ میلی گرم در لیتر استامینوفن (شدت لامپ ۳۶۰ میلی وات بر سانتی متر مربع؛ غلظت اکسید روی ۳ میلی گرم بر سانتی متر مربع؛ pH معادل ۴)

۳-۶. بررسی طراحی آزمایشات

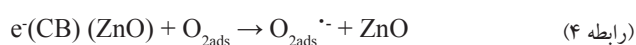
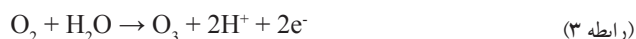
متغیر اصلی تأثیرگذار بر راندمان حذف استامینوفن بر اساس مدل طراحی آزمایشات با روش تاگوچی غلظت استامینوفن (سطح اهمیت ۳۰٪) است (نمودار ۶).

پتانسیل احیای سیستم منجر می شود. این یافته تحقیق با تحقیق انجام شده توسط بن و همکاران همخوانی دارد (۲۴). می توان نتیجه گیری نمود pH نمونه پس از الکتروفوتوکاتالیتیکی در غلظت ۲۰۰ میلی گرم در لیتر استامینوفن، شدت تابش ۳۶۰ میلی وات بر سانتی متر مربع، غلظت نانو ذرات اکسید روی ۳ میلی گرم بر سانتی متر مربع، مدت ۹۰ دقیقه، pH معادل ۴ و چگالی جریان ۳، ۶ و ۹ میلی آمپر در سانتی متر مربع به ترتیب ۴/۵۹، ۵/۵۷ و ۵/۶۹ می باشند. بهترین pH برای حداکثر حذف استامینوفن، pH معادل ۴ است. به عبارت دیگر pH معادل ۴، pH بهینه نیز محسوب می شود. pH معادل ۴، نیازمند چگالی جریان کمتری است. پروتونه و دپروتونه شدن گروه NO_2 استامینوفن وابسته به pH است. این یافته تحقیق با تحقیق انجام شده توسط هاگو و مونیر در مورد تجزیه فوتوکاتالیستی نوروفلوکسیسین با دی اکسید تیتانیوم همخوانی دارد (۲۵). فرهادی و همکاران مقایسه ای در حذف اکسیژن مورد نیاز شیمیایی فاضلاب داروسازی به وسیله الکتروکواگولاسیون، فوتوالکتروکواگولاسیون، پراکسی الکتروکواگولاسیون و فوتوالکتروکواگولاسیون انجام دادند و مقدار بهینه pH را در روش پراکسی الکتروکواگولاسیون ۳ اعلام نمودند (۲۶). دهقانی و همکاران حذف آنتی بیوتیک سولفادیازین با روش اکسیداسیون پیشرفته انجام دادند به این نتیجه رسیدند که pH بهینه برای حذف آنتی بیوتیک حدود ۳/۵ می باشد (۲۷). راندمان فوتوکاتالیتیکی نیمه رسانای اکسید روی وابسته به pH است و خاصیت بار سطحی آن با تغییر مقدار pH تغییر می کند. سطح آن در محلول اسیدی و قلیایی به ترتیب دارای بار مثبت و منفی است؛ بنابراین اگر ماده دارای بار منفی است، محلول اسیدی به نفع جذب سطحی آن بر روی سطح فوتوکاتالیست است.

راندمان حذف استامینوفن متناسب با شدت لامپ است و افزایش شدت لامپ به افزایش راندمان حذف منجر می شود. این یافته تحقیق با تحقیق انجام شده توسط رائو و همکاران همخوانی دارد. آنان نشان دادند که افزایش توان لامپ فرابنفش C از ۲۰ به ۴۰ میلی وات در سانتی متر مربع به افزایش راندمان حذف غلظت 10^{-5} مول آزر و منجر می شود (۲۸). افزایش شدت لامپ به کاهش زمان تابش و چگالی جریان منجر می شود. شدت لامپ ۳۶۰ میلی وات بر سانتی متر مربع، شدت لامپ بهینه محسوب می شود. افزایش شدت لامپ به افزایش فعالیت نوری به علت تولید بیش تر انواع اکسیژن و اکسنگر از قبیل رادیکال هیدروکسیل الکترون دهنده از آنیون هیدروکسید آب و رادیکال آنیون سوپراکساید (O_2^-) منجر می شود؛ بنابراین می توان این پدیده را به جداسازی کارآمد حفره و الکترون تولید شده در اثر تابش فرابنفش و کاهش ترکیب مجدد حفره و الکترون در اثر کاربرد جریان الکتریکی نسبت داد؛ بنابراین حفره های زیادتری برای تجزیه استامینوفن و فرآورده های آن در دسترس هستند. این یافته تحقیق

با تحقیق انجام شده توسط فیلیپیدیس و همکاران در مورد تجزیه فوتوکاتالیتیکی حشره کش با الکتروکود Ti/TiO_2 همخوانی دارد (۲۹). می توان نتیجه گیری نمود که راندمان حذف استامینوفن در حضور فوتوکاتالیست نانو ذرات اکسید روی و لامپ فرابنفش به علت تولید رادیکال OH^- افزایش می یابد. افزایش شدت لامپ و غلظت نانو ذرات اکسید روی تا ۳ میلی گرم بر سانتی متر مربع به کاهش زمان تابش و چگالی جریان منجر می شود. می توان پیش بینی نمود که غلظت بهینه کاتالیست جایی که فوتوکاتالیست بیشینه مقدار ROS را تولید می کند وجود دارد و می تواند در واکنش ها در لایه سطحی خارجی شرکت می کند. می توان نتیجه گیری نمود که غلظت بهینه کاتالیست از بیش ترین مساحت سطحی برای تجزیه استامینوفن برخوردار است. این یافته تحقیق با تحقیق انجام گرفته توسط حبیبی و همکاران مطابقت دارد. آنان نشان دادند ثابت میزان تجزیه فوتوکاتالیتیکی سولفونیل قرمز 3BL متناسب با ضخامت لایه TiO_2 است (۳۰). افزایش غلظت نانو ذرات بیش از ۳ میلی گرم بر سانتی متر مربع به علت کاهش نفوذ فرابنفش به لایه های خارجی تر و کاهش اثر حفاظت خوشه های بازدارنده فرابنفش از رسیدن به سطح کاتالیست به کاهش راندمان حذف استامینوفن منجر می شود. این یافته تحقیق با تحقیق انجام شده توسط نافی و همکاران مطابقت دارد. آنان نشان دادند که تجزیه فوتوکاتالیتیکی فنل با استفاده از لامپ فرابنفش A از نوع LED و نانو ذرات اکسید روی امکان پذیر است (۳۱). افزایش ضخامت لایه نانو ذرات اکسید روی به کاهش نشر منجر می شود. رادیکال OH^- به اکسایش استامینوفن منجر می شود. تولید رادیکال O_2^- ، هیدروپرسکیل و پراکسید هیدروژن از احیا اکسیژن محلول در آند به افزایش مکانیسم واپاشی فوتوکاتالیتیکی منجر می شوند. رادیکال های مزبور مسئول واپاشی استامینوفن محسوب می شوند. این یافته تحقیق با تحقیق انجام شده توسط الزیو و احمد مطابقت دارد. آنان نشان دادند که تجزیه فوتوکاتالیتیکی قرمز کانگو امکان پذیر است (۳۲).

اثر واپاشی روش الکتروفوتوکاتالیتیکی وابسته به چگالی جریان است و افزایش چگالی جریان و زمان تابش به افزایش اکسندگی استامینوفن به علت تولید سریع تر مقدار فرآورده ها از قبیل آنیون OH^- در الکتروکود کاتد منجر می شود؛ بنابراین چگالی جریان متغیر مهم تأثیرگذار بر روی راندمان حذف الکتروفوتوکاتالیتیکی استامینوفن به علت تنظیم مقدار عامل اکسیدکننده رادیکال OH^- تولید شده محسوب می شود. افزایش چگالی جریان الکتریکی به کاهش زمان تابش مورد نیاز برای حذف استامینوفن منجر می شود. بهترین چگالی جریان الکتریکی برای حداکثر حذف استامینوفن، ۹ میلی آمپر بر سانتی متر مربع است. به عبارت دیگر چگالی جریان الکتریکی ۹ میلی آمپر بر سانتی متر مربع، بهینه نیز محسوب می شود؛ بنابراین می توان نتیجه گیری نمود



متغیر اصلی تأثیرگذار بر راندمان حذف استامینوفن بر اساس مدل طراحی آزمایشات با روش تاگوچی را می‌توان به غلظت استامینوفن نسبت داد. این یافته تحقیق با تحقیق انجام‌شده توسط کاشی و جابرزاده همخوانی دارد. آنان متغیر اصلی تأثیرگذار بر راندمان حذف رنگ با الکتروده الکتروفوتوکاتالیتیکی الکترودهای نانو ذرات اکسید روی تثبیت‌شده روی الکتروده روی - مس و پرتو فرابنفش را غلظت اعلام نمودند (۳۸).

مکانیسم اصلی واپاشی استامینوفن توسط الکتروشیمیایی را می‌توان به افزایش نیروی رانشی روی سطح الکتروده به علت افزایش چگالی جریان نسبت داد. پیش‌آزمون‌ها نشان دادند که پراکسید هیدروژن در راکتور تولید می‌شود؛ بنابراین مکانیسم واپاشی استامینوفن توسط اکسید روی را می‌توان به تولید پراکسید هیدروژن نسبت داد. پیوند ذرات روی سطح استامینوفن به علت مکانیسم نیروی الکترواستاتیک و اختلاف پتانسیل زتا می‌باشد. فوتوکاتالیست اکسید روی در شرایط جذب انرژی پرتو فرابنفش با طول موج ۳۹۰ نانومتر در حضور آب قادر به تولید رادیکال هیدروکسیل اکسیدکننده قوی (OH) و رادیکال سوپر اکسید قوی ($\text{O}_2^{\cdot-}$) می‌باشد. چون مرحله انتقال الکترون به اکسیژن مرحله محدودکننده سرعت در واکنش فوتوکاتالیتیکی می‌باشد، تأمین کردن اکسیژن با هم زدن صورت می‌گیرد. می‌توان باکم عمق انتخاب کردن نمونه در راکتور تأثیر غلظت اکسیژن در مرحله تعیین‌کننده سرعت را حذف نمود.

شناسایی سطح اهمیت متغیرهای تأثیرگذار بر راندمان حذف استامینوفن ازجمله نقاط قوت تحقیق محسوب می‌شوند. عدم بررسی راندمان حذف فرآیند الکتروفوتوکاتالیتیکی در حضور متغیرهای شیمیایی کیفیت آب ازجمله محدودیت‌های این تحقیق محسوب می‌شود؛ بنابراین برای مطالعات آینده پیشنهاد می‌شود اثر تداخل این متغیرها بر راندمان حذف استامینوفن و اثر تشدیدکنندگی ترکیب راکتور الکتروفوتوکاتالیتیکی ناپیوسته با انواع الکترودهای دیگر در حضور دیگر عوامل دارویی نیز بررسی گردد.

که افزایش چگالی جریان الکتریکی به کاهش ترکیب مجدد حفره و الکترون و افزایش میزان جریان نوری به علت شیب جداسازی حفره و الکترون منجر می‌شود. افزایش چگالی جریان الکتریکی به پیشرفت میزان واکنش‌های اکسیداسیون مستقیم و غیرمستقیم در آند منجر می‌شود. راندمان حذف استامینوفن متناسب با مساحت سطحی ویژه فوتوکاتالیست نانو ذرات اکسید روی و کارایی کمی نوری فوتوآکتور است؛ زیرا تعداد رادیکال $\text{OH}^{\cdot}$ متناسب با مساحت سطحی ویژه فوتوکاتالیست نانو ذرات اکسید روی است و با میزان ترکیب مجدد حفره و الکترون نسبت عکس دارد. افزایش واکنش‌های الکتروفوتوکاتالیتیکی به تسریع انتقال جرم به‌وسیله مهاجرت الکترون بین استامینوفن و الکتروده منجر می‌شود. این یافته تحقیق با تحقیق انجام‌شده توسط پالمیزانو و همکاران همخوانی دارد. آنان نشان دادند که تجزیه الکتروفوتوکاتالیتیکی ۴-نیتروفنل با الکتروده گرافیت / TiO_2 امکان‌پذیر است (۳۳). افزایش شدت تابش به افزایش واپاشی استامینوفن به علت افزایش نفوذ به الکتروده فوتوکاتالیتیکی منجر می‌شود. این یافته تحقیق با تحقیق انجام‌شده توسط الغنیمی و همکاران همخوانی دارد. آنان نشان دادند که تجزیه فوتوالکتروفنتون UVA آنتی‌بیوتیک سولفانیلامید با BDD امکان‌پذیر است (۳۴). همچنین چاوز و همکاران نشان دادند که تجزیه فوتوالکتروفنتون داروی اتن اولول بلوکه‌کننده بتا امکان‌پذیر است (۳۵). مکانیسم واپاشی فوتوکاتالیزی استامینوفن را می‌توان به مولکول اکسیژن نسبت داد که به افزایش مکانیسم واپاشی استامینوفن به علت تولید رادیکال $\text{O}_2^{\cdot-}$ در باند ظرفیت فوتوکاتالیست نانو ذرات اکسید روی از احیا اکسیژن محلول در آند منجر می‌شود. این یافته تحقیق با تحقیق انجام‌شده توسط سوشیل و همکاران همخوانی دارد. آنان نشان دادند که تجزیه فوتوکاتالیتیکی رنگ راکتیو با فوتوکاتالیست نانو ذرات اکسید روی امکان‌پذیر است (۳۶). افزایش چگالی جریان (بیش از ۲۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع) به افزایش دما منجر می‌شود که خود به واپاشی رادیکال هیدروکسیل و کاهش راندمان حذف منجر می‌شود. نتایج این مطالعات با مطالعه انجام‌گرفته توسط فرهادی و همکاران مطابقت دارد. آنان نشان دادند افزایش چگالی جریان از ۰/۴۳ و ۱/۸۳ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع به افزایش راندمان حذف اکسیژن موردنیاز شیمیایی برحسب درصد از ۱۲ به ۳۲ در زمان واکنش ۳۰ دقیقه منجر می‌شود (۲۶). مسعودی نژاد و همکاران نشان دادند که دادند افزایش جریان از ۱۰ به ۲۰ ولت به افزایش راندمان حذف توده باکتری‌ها در فاضلاب بیمارستانی برحسب درصد از ۵۳/۸ به ۹۰/۱ در زمان واکنش ۳۰ دقیقه منجر می‌شود (۳۷). مکانیسم حذف استامینوفن در فرایند مزبور با استفاده از الکترودهای روی / اکسید روی - مس و فرابنفش A از نوع LED از الگوی زیر پیروی می‌کند:

نتیجه گیری

یافته ها نشان دادند که سیستم الکتروفوتوکاتالیتیکی الکترودهای نانو ذرات اکسید روی تثبیت شده روی الکتروود روی - مس و پرتو فرابنفش، روش مناسب در حذف استامینوفن از آب آشامیدنی می باشند.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل بخشی از پایان نامه با عنوان بررسی راندمان حذف داروی استامینوفن با استفاده از روش الکتروفوتوکاتالیز با نانو ذرات اکسید روی در سال ۱۳۹۴-۱۳۹۳ است. نویسندگان مقاله از حمایت آزمایشگاهی گروه محیط زیست مهندسی منابع طبیعی گرایش آلودگی محیط زیست دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم تحقیقات دماوند تشکر و قدردانی می نمایند.

References

1. Sayadi MH, Trivedy RK, Pathak RK. Pollution of Pharmaceutical in Environment. *Journal of Industrial Pollution Control*. 2010; **26** (1): 89-94.[Scopus]
2. Rahbar M, Mehrgan H, Aliakbari NH. Prevalence of Antibiotic-Resistant *Acinetobacter Baumannii* in a 1000-Bed Tertiary Care Hospital in Tehran, Iran. *Indian Journal Pathology Microbiology*. 2010; **53**(2): 290-3.[Scopus]
3. Ghojzadeh M, Pournaghi Azar F, Naghavi -Behzad M, Mahmoudi M, Azami-Aghdash S, Jamali Z. Fluoride Concentration of Drinking Waters and Prevalence of Fluorosis in Iran. A Systematic Review. 2013;**7**(1):1-7.
4. Wu M, Atchley D, Greer L, Janssen S, Rosenberg D, Sass J. Dosed Without Prescription: Preventing Pharmaceutical Contamination of our Nation's Drinking Water. *Natural Resources Defense Council White Paper*. 2009;60.
5. Webb S, Ternes T, Gibert M, Olejniczak K. Indirect Human Exposure to Pharmaceuticals via Drinking Water. *Toxicology letters*. 2003;**142**(3):157-67.[Scopus]
6. Sayadi M, Torabi S. Geochemistry of Soil and Human Health: A Review. *Pollution Research*. 2009;**28**(2):257-62. [Scopus]
7. Valverde RS, García MDG, Galera MM, Goicoechea HC. Determination of Tetracyclines in Surface Water by Partial Least Squares Using Multivariate Calibration Transfer to Correct the Effect of Solid Phase Preconcentration in Photochemically Induced Fluorescence Signals. *Analytica Chimica Acta*. 2006;**562**(1):85-93.[Scopus]
8. Castiglioni S, Calamari D, Bagnati R, Zuccato E, Fanelli R, Editors. Comparison of the Concentrations of Pharmaceuticals in Steps and Rivers in Italy as a Tool for Investigating their Environmental Distribution and Fate. Abstract SETAC Europe. 14th Annual Meeting; 2004.
9. Huber MM, Göbel A, Joss A, Hermann N, Löffler D, McArdell CS, et al. Oxidation of Pharmaceuticals During Ozonation of Municipal Wastewater Effluents: A Pilot Study. *Environmental Science & Technology*. 2005;**39**(11):4290-9. [Scopus]
10. Devilliers D. Semiconductor Photocatalysis: Still an Active Research Area Despite Barriers to Commercialization. *Energie*. 2006;**17**(3):1-6.
11. Tyagi A, Raj B. Physics and Chemistry of Photocatalytic Titanium Dioxide: Visualization of Bactericidal Activity Using Atomic Force Microscopy. *Current Science*. 2006;**90**(10).
12. Khanna A. Nanotechnology in High Performance Paint Coatings. *Asian J Exp Sci*. 2008;**21**(2):25-32.
13. Wunderlich W, Oekermann T, Miao L, Hue N, Tanemura S, Tanemura M. Electronic Properties of Nano-Porous TiO₂- and ZnO Thin Films- Comparison of Simulations and Experiments. *Journal of Ceramic Processing & Research*. 2004;**5**(4):343-54.
14. Zhao X, Qu J, Liu H, Qiang Z, Liu R, Hu C. Photoelectrochemical Degradation of Anti-Inflammatory Pharmaceuticals At Bi₂MoO₆-Boron-Doped Diamond

Hybrid Electrode Under Visible Light Irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2009;**91**(1):539-45.

15. Macphee D, Wells R, Kruth A, Todd M, Elmersi T, Smith C, et al. A Visible Light Driven Photo Electro Catalytic Fuel Cell for Clean-Up of Contaminated Water Supplies. *Desalination*. 2009;**248**(1):132-7.[Scopus]

16. Massoudinejad M, Yazdanbakhsh A, Mohamadi B, Habibe M. Possibility of Making Liquid Disinfectant from Electrolysis of NaCl. *J Saf Promot Inj Prev*. 2016;**4**(2):69-74.

17. Aliannejad S, Kashi G, Khezri Sm, Mashinchian A. Removal of Fluoride from Drinking Water Using an Electrocoagulation Reactor, Batch Experiments. *J Saf Promot Inj Prev*. 2014;**2**(1):47-54.

18. Zuolian C, Kok-Eng T, Yong T, Amos G, Xi-Jiang Y. Studies on Water Treatment Using Nano-Semiconductors and Photocatalysts. *Sustain Environ Res*. 2010;**20**(5):281-6. [Scopus]

19. Rice EW, Baird RB, Eaton AD, Clesceri LS. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association. 2012.

20. Deng H, Cheuk K, Zheng W-N, Wen C, Xiao C-F. Low Temperature Preparation of Nano Tio₂ and its Application as Antibacterial Agents. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2007;**17**(s1B):s700-s3.

21. Alizadeh M, Mahvi AH, Mansoorian HJ. The Survey of Electrocoagulation Process for Removal Dye Reactive Orange 16 from Aqueous Solutions Using Sacrificial Iron Electrodes. *Iranian Journal of Health Safety and Environment*. 2014;**1**(1):1-8.

22. Saggiaro EM, Oliveira AS, Pavesi T, Maia CG, Ferreira LFV, Moreira JC. Use of Titanium Dioxide Photocatalysis on the Remediation of Model Textile Wastewaters Containing Azo Dyes. *Molecules*. 2011;**16**(12):10370-86.[Scopus]

23. Meena RC, Verma H, Disha H. Studies on Photocatalytic Degradation of Azo Dye Acid Red-18 (PONCEAU 4R) Using Methylene Blue Immobilized Resin Dowex-11.

International Research Journal of Environment Sciences. 2013;**2**(12):35-41.

24. Ben W, Qiang Z, Pan X, Chen M. Removal of Veterinary Antibiotics from Sequencing Batch Reactor Pretreated Swine Wastewater by Fenton's Reagent. *Water research*. 2009;**43**(17):4392-402.[Scopus]

25. Haque M, Muneer M. Photodegradation of Norfloxacin in Aqueous Suspensions of Titanium Dioxide. *J Hazard Mater*. 2007;**145**(1):51-7. [PubMed]

26. Farhadi S, Aminzadeh B, Torabian A, Khatibikamal V, Fard MA. Comparison of COD Removal from Pharmaceutical Wastewater by Electrocoagulation, Photoelectrocoagulation, Peroxi-Electrocoagulation and Peroxi-Photoelectrocoagulation Processes. *J Hazard Mater*. 2012;**219**:35-42.[PubMed]

27. Dehghani S, Jonidi Jafari A, Farzadkia M, Gholami M. Investigation of the Efficiency of Fenton's Advanced Oxidation Process in Sulfadiazine Antibiotic Removal from Aqueous Solutions. *Arak Medical University Journal*. 2012;**15**(7):19-29.

28. PURNIMA Rao P, Tak P, Benjamin S. Photocatalytic Degradation of Azure a on Carbon Doped Zinc Oxide. *Scientific Reviews & Chemical Communication* 2016;**6**(2): 19-26.

29. Philippidis N, Sotiropoulos S, Efstathiou A, Poullos I. Photoelectrocatalytic Degradation of the Insecticide Imidacloprid using TiO₂/Ti Electrodes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2009;**204**(2):129-36.[Scopus]

30. Habibi MH, Talebian N, Choi J-H. The Effect of Annealing on Photocatalytic Properties of Nanostructured Titanium Dioxide Thin Films. *Dyes and pigments*. 2007;**73**(1):103-10.[Scopus]

31. Nafie AA, Yasmen HZ. Degradation of Phenol in Water Using Light Induced ZnO Photocatalysis. *Global Research Analtsis*. 2013;**2**(1).

32. Elaziouti A, Ahmed B. Zno-Assisted Photocatalytic Degradation of Congo Red and Benzopurpurine 4B in Aqueous Solution. *J Chem Eng Process Technol*. 2011;**2**:1-9.
33. Palmisano G, Loddo V, El Nazer HH, Yurdakal S, Augugliaro V, Ciriminna R, et al. Graphite-Supported TiO₂ for 4-Nitrophenol Degradation in a Photoelectrocatalytic Reactor. *Chemical Engineering Journal*. 2009;**155**(1):339-46.[Scopus]
34. El-Ghenymy A, Oturan N, Oturan MA, Garrido JA, Cabot PL, Centellas F, et al. Comparative electro-Fenton and UVA Photoelectro-Fenton Degradation of the Antibiotic Sulfanilamide Using a Stirred BDD/Air-Diffusion Tank Reactor. *Chemical engineering journal*. 2013;**234**:115-23. [Scopus]
35. Isarain-Chávez E, Arias C, Cabot PL, Centellas F, Rodríguez RM, Garrido JA, et al. Mineralization of the Drug B-Blocker Atenolol by Electro-Fenton and Photoelectro-Fenton Using an Air-Diffusion Cathode for H₂ O₂ Electrogenation Combined with a Carbon-Felt Cathode for Fe²⁺ Regeneration. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2010;**96**(3):361-9.
36. Kansal SK, Kaur N, Singh S. Photocatalytic Degradation of Two Commercial Reactive Dyes in Aqueous Phase Using Nano-Photocatalysts. *Nanoscale research letters*. 2009;**4**(7):709-16.[PubMed]
37. Massoudinejad Mr, Khashij M, Soltanian M. Survey of Electrocoagulation Process in the Removal of Pathogen Bacteria from Wastewater before Discharge in the Acceptor Water. *J Saf Promot Inj Prev*. 2014;**2**(1):9-14.
38. Kashi G, Jaberzadee N. Optimization Electrophotocatalytic Removal of Acid red 18 from Drinking Water by the Taguchi Model. *Bulgarian Chemical Communications*. 2015;**47**:179-86.